

(C) WPI / DERWENT

AN - 1984-217049 [35]

A - [001] 014 028 034 036 039 04- 05- 147 198 200 229 231 24& 27& 31- 336
38- 575 58& 583 589 59& 623 624 626 688 720- [002] 014 028 034 036 039 04- 05- 147 198 200 229 231 24& 27& 31- 336
38- 575 58& 583 589 59& 623 624 626 688 720

AP - JP19830001005 19830106

CPY - NICF

- SANN

DC - A93 E19 L02

FS - CPI

IC - C04B13/24 ; C04B22/12 ; C04B24/12

KS - 0002 0013 0231 1279 1306 1581 1582 1588 1590 1592 1602 1604 1606 2000
2014 2585 3273 3275

MC - A10-E18 A12-R01 E10-B03B L02-D14

M3 - [01] G030 G050 G543 G553 G563 G573 H1 H100 H102 H161 H181 H4 H401 H481
H581 H582 H583 H584 H589 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M312 M313 M321 M322 M323 M331 M332
M342 M383 M391 M392 M393 M415 M416 M510 M520 M530 M541 M620 M630 M781
M903 Q453

PA - (NICF) NIPPON CEMENT KK

- (SANN) SANYO CHEM IND LTD

→ PN - JP59128250 A 19840724 DW198435 006pp

- JP1053215B B 19891113 DW198949 000pp

PR - JP19830001005 19830106

XA - C1984-091524

XIC - C04B-013/24 ; C04B-022/12 ; C04B-024/12

AB - J59128250 The reducing agent comprises a cpd. of formula

- X-((AO)nH)M

- (X is a residue obtd. by removing m active H atoms from a 1-7C
aliphatic amine or a 4-7C cycloalkylamine; A is 2-3C alkylene; n is
1-10; m is 1 or 2; and n x m is 1-10).- In the formula, polyalkyleneoxide -(AO)n- is a random- and/or
block-like adduct having ethyleneoxide/propyleneoxide molar ratio of
0-5. (l) is pref. used in combination with fluorine-type surfactant
and/or silicone-type surfactant.(0/0)IW - CEMENT SHRINK REDUCE AGENT NO ADVERSE EFFECT STRENGTH INCOMBUSTIBLE
EVEN PRESENT RELATIVELY AMOUNTIKW - CEMENT SHRINK REDUCE AGENT NO ADVERSE EFFECT STRENGTH INCOMBUSTIBLE
EVEN PRESENT RELATIVELY AMOUNT

NC - 001

OPD - 1983-01-06

ORD - 1984-07-24

PAW - (NICF) NIPPON CEMENT KK

- (SANN) SANYO CHEM IND LTD

TI - Cement shrinkage reducing agent - having no adverse effects on
strength and incombustibility even when present in relatively large
amts.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—128250

⑮ Int. Cl.³
C 04 B 13/24

識別記号

庁内整理番号
6542—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)7月24日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ セメントに用いられる収縮低減剤

⑰ 発明者 阿部修久

京都市左京区一乗寺塚本町45

⑰ 特 願 昭58—1005

⑰ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

⑰ 出 願 昭58(1983)1月6日

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

⑰ 発明者 佐藤健

⑰ 出 願 人 日本セメント株式会社

習志野市谷津1—20—48

東京都千代田区大手町1丁目6
番1号

⑰ 発明者 後藤孝治

松戸市三矢小台3—7—1

⑰ 発明者 酒井公式

⑰ 代理人 弁理士 船越康弘

京都市山科区音羽野田町1—6

明 細 書

1. 発明の名称

セメントに用いられる収縮低減剤

2. 特許請求の範囲

1. 次の一般式(1)



(式中、Xは炭素数1～7の脂肪族アミン、炭素数4～7のシクロアルキルアミンからm個の活性水素を除いた残基、Aは炭素数2～3のアルキレン基、nは1～10の数、mは1または2の数であり、 $n \times m$ は1～10の数)で示される化合物よりなるセメントに用いられる収縮低減剤。

2. 一般式(1)において、Xが炭素数1～7の第1級脂肪族アミンの残基であり、mが2である特許請求の範囲第1項記載のセメントに用いられる収縮低減剤。

3. 一般式(1)において、Xが炭素数3～5の第1級脂肪族アミンの残基である特許請求の範囲第1項または第2項記載のセメントに用いられる収縮低減剤。

4. 一般式(1)において、 $(n \times m)$ が3～6の数である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項のいずれかに記載のセメントに用いられる収縮低減剤。

5. 一般式(1)において、 $(AO)_n$ で示されるポリアルキレンオキシドが、エチレンオキシド/プロピレンオキシドのモル比0～5となるランダム状または/およびブロック状付加体である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のセメントに用いられる収縮低減剤。

6. 一般式(1)において、 $(AO)_n$ で示されるポリアルキレンオキシドが、エチレンオキシド/プロピレンオキシドのモル比0～5となるブロック状付加体である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のセメントに用いられる収縮低減剤。

7. 一般式(1)で示される化合物と、フッ素系界面活性剤または/およびシリコン系界面活性剤とよりなるセメントに用いられる収縮低減剤。

8. フッ素系界面活性剤または/およびシリコ

ーン系界面活性剤が、カチオン型またはノニオン型界面活性剤である特許請求の範囲第7項記載のセメントに用いられる収縮低減剤。

9. フッ素系界面活性剤または／およびシリコン系界面活性剤が、ノニオン型界面活性剤である特許請求の範囲第8項記載のセメントに用いられる収縮低減剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセメントに用いられる収縮低減剤に関する。

従来、セメントモルタルおよびコンクリート（以下、セメント組成物と称する。）の重大な欠点の一つとして乾燥ひび割れが発生し易いことがある。これはセメントの乾燥収縮が大きいことに起因している。そのためにセメント組成物の乾燥収縮を低減することが望まれている。

セメント組成物の乾燥収縮の低減を図るためには、セメント組成物中にアクリルラテックス、合成ゴムラテックスなどのラテックスを混入させる方法が行われているが、この場合、比較的高価な

ラテックスを多量（例えば、セメントに対し20～30重量％程度）に混入する必要があるので、経済上好ましくないばかりか、セメント組成物の強度が大幅に低下するという致命的欠陥が生ずる。さらに、ラテックスを多量に混入することによってセメント組成物の不燃性が損なわれるという重大な欠陥も生ずる。

また近年、無機系膨脹性混和材（例えば、カルシウムスルホアルミネート系の膨脹性混和材）が開発されるに至ったものの本質的な乾燥収縮低減には十分ではない。

かかる状況下で、発明者らは前述したような欠点を持たないセメントに用いられる収縮低減剤につき鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は一般式（1）



（式中、Xは炭素数1～7の脂肪族アミン、炭素数4～7のシクロアルキルアミンからm個の活性水素を除いた残基、Aは炭素数2～3のアルキレン基、nは1～10の数、mは1または2の数であ

り、 $n \times m$ は1～10の数）で示される化合物よりなるセメントに用いられる収縮低減剤、および一般式（1）で示される化合物とさらにフッ素系界面活性剤または／およびシリコン系界面活性剤を含有する、より収縮低減効果の改善されたセメントに用いられる収縮低減剤である。

本発明の一般式（1）を構成するX残基となる炭素数1～7の脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルペンチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミンなどが挙げられ、またX残基となる炭素数4～7のシクロアルキルアミンの例としては、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。これら各種アミンのうち、脂肪族アミンが収縮低減効果をより改善

できる点で好ましく、特に炭素数3～5のアルキル基またはシクロアルキル基を有する第1級脂肪族アミンが好ましい。炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のシクロアルキル基を有するアミンを用いると収縮低減効果が低下するのみならず、セメント組成物に空気を連行させて強度を低下させることとなり好ましくない。

本発明の一般式（1）において、 $(A O)_n$ を構成するアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどである。また、本発明においてこれらアルキレンオキシドの全モル数 $n \times m$ は1～10の数がよく、さらに収縮低減効果の点から $n \times m$ は3～6の範囲内にあることがより好ましい。この数が10を超えると、セメント組成物に空気を連行させるようになり、該組成物の強度を低下させるばかりか収縮低減効果をも低下させ、好ましくない。また、収縮低減効果の点からエチレンオキシド／プロピレンオキシド（ C_2H_4O / C_3H_6O ）のモル比が0～5の範囲内にある共付加物（特にブロック状付加物）が好ましく、こ

のうち特にプロピレンオキシドだけを付加させたものが最も好ましい。なお、この場合、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等のオキシド類をセメント組成物の性能を阻害しない程度に共付加（全オキシアルキレン中、通常50重量%以下）させたものも本発明の範囲に含まれる。また、前記アミン化合物が一級アミノ基を有する場合、このアミノ基が一価として働いてアルキレンオキシドの鎖を1本伸ばす場合と、二価として働いて2本の鎖を伸ばす場合とがあるが、これらいずれの場合でもよい。しかし、収縮低減効果の点から特に好ましいのは、二価のアミノ基として働き、これにアルキレンオキシドが付加した場合の化合物であり、一般式(1)における m が2の化合物である。

本発明の一般式(1)の化合物の合成法は、前記アミン化合物にアルキレンオキシドを付加して得る方法が簡便であるため好ましいが、これに限定されるものではなく、例えばポリエチレングリコール（分子量200程度）などのポリアルキレングリコールの末端基のうち1つの水酸基を三塩

化リンでクロライド化し、これを更に前記アミン化合物と反応させる方法でも得ることができる。上記以外にも種々の合成法があり、いずれの方法で得られた一般式(1)の化合物も本発明の収縮低減剤として使用できる。

本発明の収縮低減剤は一般式(1)で示される化合物の一種または二種以上の混合物を必須成分として用いることで優れた収縮低減効果が得られるが、これにフッ素系界面活性剤または/およびシリコン系界面活性剤を併用すると相乗効果により収縮低減効果が一層向上し非常に好ましいものとなる。これら併用するフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤としては、カチオン型、ノニオン型、アニオン型のものがあり、これらいずれのものも使用できるが、カチオン型、ノニオン型のものがセメント収縮低減効果の点で好ましく、さらにノニオン型のものがより好ましい。

本発明に用いられるフッ素系界面活性剤は一般に市販されているものが使用できる。カチオン型フッ素系界面活性剤の代表的な例としては、炭素

数5～18のパーフルオロアルキル基を疏水基とし、これとカチオン性親水性基（例えば、第4級アンモニウム塩基など）とを有する化合物がある。例えば、住友スリーエム社製のフロラードFC-134、大日本インキ化学社製のメガファックF-150などが挙げられ、その他旭硝子社製のサーフロンS-121、ネオス社製のスタージェント300、東北肥料社製のエフトップEF-123B、EF-132などが挙げられる。ノニオン型フッ素系界面活性剤の代表的な例としては、炭素数5～18のパーフルオロアルキル基を疏水基とし、これとノニオン性親水性基（例えば、エチレンオキシド付加物など）とからなる化合物がある。例えば、住友スリーエム社製のフロラードFC-170C、大日本インキ化学社製のメガファックF-142D、F-144D、F-171、F-177、旭硝子社製のサーフロンS-141、ネオス社製のスタージェント200、251、東北肥料社製のエフトップEF-121、EF-122A、EF-122B、EF-122C、EF-122A3などが挙げられる。アニオン型フッ素系界面

活性剤の代表的な例としては、炭素数5～18のパーフルオロアルキル基を疏水基とし、これとアニオン性親水性基（例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸エステル基など）とからなる化合物がある。これには、住友スリーエム社製のフロラードFC-95、FC-98、FC-126、FC-128、大日本インキ化学社製のメガファックF-110、F-113、F-120、F-812、F-191、旭硝子社製のサーフロンS-111、S-112、S-113、ネオス社製のスタージェント100、150、東北肥料社製のエフトップEF-102、EF-103、EF-112、EF-123A、EF-123Bなどが挙げられる。上記のもの他に、カチオン型、アニオン型、ノニオン型フッ素系界面活性剤は、ダイキン工業、関東電化、Du Pont、ICI、Hoechst、CIBA-GEIGY 各社からも市販され、これらも本発明のフッ素系界面活性剤として使用できる。

また、本発明に用いられるシリコン系界面活性剤とは、ポリシロキサンを疏水基とし、これとカチオン性親水性基（例えば、第4級アンモニウム

塩基)、ノニオン型親水性基(例えば、アルキレンオキシド付加物など)、アニオン型親水性基(例えば、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、カルボン酸塩など)とを有する化合物である。日本では、トーレ・シリコン卿、信越シリコン卿、東芝シリコン卿などから各種のものが市販されており、本発明ではこれら種々のものを用いることができる。

本発明のセメントの収縮低減剤の使用量は、一般式(1)で示される化合物のアルキル基の炭素数、アルキレン基の炭素数によっても異なるが、通常、セメントに対して0.5～10重量%である。使用量が0.5重量%未満では収縮低減効果が少なく、一方、10重量%を超えるとセメント組成物の強度が無添加のものに比較して約2/3以下となつて、実用性において充分でない。また、一般式(1)で示される化合物と、フッ素系界面活性剤または/およびシリコン系界面活性剤とを併用する場合には相乗効果により収縮低減効果が増大する。これらの界面活性剤を併用する場合、各化

合物の添加量は、一般式(1)で示される化合物はセメントに対して0.3～10重量%、フッ素系界面活性剤はセメント重量に対して50～500 ppm、シリコン系界面活性剤はセメントに対して0.05～1重量%である。

本発明のセメントに用いられる収縮低減剤の添加手段は、普通一般に行われているセメント混和剤の場合と同じであり、例えば湿練水に予め適量の該収縮低減剤を混和しておくか、あるいはセメント、骨材、水からなる混合物の湿練時に適量の本収縮低減剤を添加するなどの手段を採用することができる。

本発明のセメントに用いられる収縮低減剤は、使用に当たって他の成分(任意成分)と併用することができる。このような任意成分としては、塩化カルシウム、塩化ナトリウムなどの金属塩化物、硫酸ナトリウムなどの金属硫酸塩、トリエタノールアミンなどの有機アミン等公知のセメント硬化促進剤、アルコール類、糖類、澱粉、グリセリン、ポリリン酸ソーダなどの公知のセメント硬化遅延

剤、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カルシウムなどの公知の鉄筋防錆剤、リグニンスルホン酸、オキシカルボン酸、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物など公知のセメント分散剤、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチル澱粉、リン酸化澱粉、アルギン酸ソーダなどの公知のセメント用糊剤など種々のものが挙げられる。

本発明の収縮低減剤を添加したモルタルまたはコンクリートの施工法は、従来と同じ方法でよく、コテ塗り、型枠への充填、吹き付け塗り、コーキングガンによる注入などの方法を取り得る。また、養生法としては気乾養生、湿空養生、水中養生、加熱促進養生(蒸気養生、オートクレーブ養生など)のいずれの方法でもよく、又これら各方法を併用してもよい。

本発明のセメントに用いられる収縮低減剤をセメントに対して添加した場合には、無添加の場合と比較して大幅な乾燥収縮低減が図られる。また、

セメント組成物の不燃性を損なうことも少なく、さらには、高添加量(例えば数%程度)においてもセメント組成物の大幅な強度低下を来すことがない。

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

表-1に示すアミン化合物1モルに、常法によりエチレンオキシド4モルを付加させて、本発明のセメントに用いられる収縮低減剤を得た。これらの収縮低減剤を普通ポルトランドセメントに対して純分として3.5重量%の割合で添加して得たモルタル硬化物について、JIS A 1129のダイヤルゲージ法にて収縮率を、JIS R 5201により強度を測定し、表-1の結果を得た。また、空気量の測定は、JIS A 1128に基づくコンクリートについて測定した。

なお、収縮率および強度を測定したモルタルの水/セメント比は65%、砂/セメント比は200%である。空気量を測定したコンクリートの配合は、

単位セメント量 300kg/m³、水/セメント比60%、細骨材率44%である。普通ポルトランドセメントは日本セメント製のものを使用した。

表-1には、セメントの収縮低減剤の出発物質である一般式(1)のX残基を構成するアミン化合物のみを記載するが、これらは、上記配合によるモルタルまたはコンクリートに当該収縮低減剤を添加し、試験したことを示している。

表-1

	No	一般式(1)のX部分となるアミン	収縮率 ×10 ⁻⁴		空気量 (%)	28日強度 kgf/cm ²	
			28日	91日		曲げ強度	圧縮強度
本発明品	1	メチルアミン	6.2	8.5	1.9	70	410
	2	エチルアミン	6.2	8.3	1.8	72	403
	3	プロピルアミン	5.9	8.1	1.7	69	409
	4	ブチルアミン	5.7	7.9	1.9	70	411
	5	ヘキシルアミン	5.7	8.3	2.0	67	409
	6	ジエチルアミン	6.0	8.2	1.9	69	415
	7	シクロヘキシルアミン	6.6	8.7	2.2	65	404
比較例	8	無添加	14.2	16.1	1.8	67	408
	9	オクチルアミン	7.3	10.1	4.6	49	320
	10	ラウリルアミン	8.6	10.5	9.8	39	251

実施例 3

実施例2のNo13に用いた収縮低減剤を使用し、その添加量を変えて実施例1と同様の方法によって試験を行い、表-3の結果を得た。

表-3

添加量 対セメント重量%	収縮率 ×10 ⁻⁴		空気量 (%)	28日強度 kgf/cm ²	
	28日	91日		曲げ強度	圧縮強度
0	14.2	16.1	1.8	67	408
0.1	11.9	13.7	1.9	66	406
0.5	8.3	9.9	1.7	67	409
1.0	7.5	8.9	1.8	70	413
2.0	6.4	7.9	1.7	69	409
4.0	5.6	7.1	1.7	72	411
8.0	5.2	6.5	2.0	68	404
16.0	5.9	7.2	3.5	52	316

本頁以下余白

実施例 2

ブチルアミンを出発物質とし、アルキレンオキシドの付加モル数を変えることにより、実施例1と同様の方法にて各種のセメントに用いられる収縮低減剤を得た。これらを普通ポルトランドセメントに対して3.5重量%添加し、実施例1と同様の手法により収縮率、空気量、強度を測定し、表-2の結果を得た。

なお、表-2中のEOはエチレンオキシドを、POはプロピレンオキシドを示す。

表-2

	No	一般式(1)の-(AO) _m × nの部分	収縮率 ×10 ⁻⁴		空気量 (%)	28日強度 kgf/cm ²	
			28日	91日		曲げ強度	圧縮強度
本発明品	11	EO 2モル付加	6.2	8.0	1.8	71	413
	12	EO 4モル付加	5.7	7.9	1.9	70	411
	13	EO 8モル付加	6.2	8.2	2.4	65	390
	14	PO 4モル付加	5.7	7.2	1.7	72	410
	15	EO 3モル、PO 3モルランダム付加	5.8	7.6	1.7	72	413
	16	EO 3モル、PO 3モルブロック付加	5.6	7.4	1.9	72	409
	17	EO 16モル付加	6.8	8.4	7.2	44	282
比較例	18	PO 16モル付加	7.4	9.0	3.6	52	320

実施例2における本発明の収縮低減剤No13をセメントに対して2.0重量%用い、フッ素系界面活性剤としてフロラードFC-170C、シリコン系界面活性剤としてSH 3746を用い、その添加量を変えて実施例1と同様の方法にて試験を行い、表-5の結果を得た。

表-4

	No	収縮低減剤	収縮率 ×10 ⁻⁴		空気量 (%)	28日強度 kgf/cm ²	
			28日	91日		曲げ強度	圧縮強度
本発明品	18	No13+メガファック F-150	5.6	7.2	1.7	68	401
	19	No13+フロラード FC-170C	5.1	6.5	1.8	71	412
	20	No13+サーフロン S-111	5.1	6.8	1.7	71	414
	21	No13+SH 3746 *	4.8	6.3	1.6	72	420
	22	No13 単独	6.4	7.9	1.7	69	409
	23	メガファック F-150 単独	14.4	16.3	2.0	66	395
	24	フロラード FC-170C 単独	13.8	15.7	1.7	72	420
比較例	25	サーフロン S-111 単独	13.9	16.1	1.8	71	408
	26	SH 3746 * 単独	12.9	15.5	1.5	75	425

(*) トーレー・シリコン製 ノニオン型シリコン系界面活性剤

実施例 5

実施例2における本発明の収縮低減剤No.13をセメントに対して2.0重量%用い、フッ素系界面活性剤としてフロラードFC-170C、シリコン系界面活性剤としてSB 3746を用い、その添加量を変えて実施例1と同様の方法にて試験を行い、表-5の結果を得た。

表 - 5

収 縮 低 減 剤	収縮率 $\times 10^{-4}$		空気量 (%)	28日強度 kgf/cm^2	
	28日	91日		曲げ強度	圧縮強度
No.13+フロラード FC-170C 0 ppm	6.2	7.7	1.7	69	410
No.13+ " 100 ppm	5.3	6.8	1.8	71	410
No.13+ " 300 ppm	5.0	6.4	1.7	71	409
No.13+ " 1000 ppm	4.8	6.4	1.9	70	404
No.13+SB 3746 0.02 %	6.0	7.6	1.7	69	409
No.13+ " 0.20 %	5.0	6.3	1.5	72	416
No.13+ " 0.60 %	4.9	6.3	1.5	72	414
No.13+ " 2.00 %	5.5	6.5	2.0	71	408